

012290904

WPI Acc No: 1999-097010/199909

Joining workpieces of metal, metalloid and their compounds -  
by aqueous liquid application and low temperature heating especially for  
joining micro-structured components of glass and silicon

Patent Assignee: INST MIKROTECHNIK MAINZ GMBH (MIKR-N)

Inventor: LOWACK K; NEIMKE D; VOLK P

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19731075	A1	19990121	DE 1031075	A	19970719	199909 B

Priority Applications (No Type Date): DE 1031075 A 19970719

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 19731075	A1	4	C03C-029/00	

Abstract (Basic): DE 19731075 A

A method of joining workpieces, each of which consists, at least at the surface to be joined, of a metal, metalloid (preferably silicon) or a metal and/or metalloid compound (preferably silicon dioxide) selected independently of the other workpiece, comprises (a) applying a liquid onto at least one of the surfaces to be joined, the liquid being water, or an aqueous solution of a base or a weak or medium strength acid, optionally with further inorganic chemical addition(s); and (b) holding the surfaces to be joined in contact with each other at 50 deg. C to the lowest melting or softening temperature of the workpiece materials, but not above 600 deg. C.

USE - Especially in micro-technology for bonding workpieces of the same or different materials such as silicon, quartz, glass, silicate glasses and silicate glass-ceramics, e.g. bonding silicon wafers to each other or to spinel or glass, bonding quartz glass wafers to each other or to borosilicate glass or photo-structured glass or bonding borosilicate glass wafers to each other.

ADVANTAGE - The method allows careful joining especially of micro-structured workpieces of the same or different materials, without producing large internal stresses and without the need for handling hazardous materials such as hydrofluoric acid.

Dwg.0/0

Derwent Class: L03; U11

International Patent Class (Main): C03C-029/00

International Patent Class (Additional): C03C-027/00; C04B-037/00;  
H01L-021/58; H01L-049/00



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 197 31 075 A 1

⑮ Int. Cl. 6:  
**C 03 C 29/00**  
C 03 C 27/00  
H 01 L 21/58  
H 01 L 49/00  
C 04 B 37/00

⑯ Aktenzeichen: 197 31 075.3  
⑯ Anmeldetag: 19. 7. 97  
⑯ Offenlegungstag: 21. 1. 99

DE 197 31 075 A 1

⑯ Anmelder:

Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH, 55129 Mainz,  
DE

⑯ Erfinder:

Volk, Peter, 55252 Mainz-Kastel, DE; Lowack, Klaus,  
Dr., 55120 Mainz, DE; Neimke, Dieter, 55128 Mainz,  
DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Rechercheantrag gem. Paragraph 43 Abs. 1 Satz PatG ist gestellt

⑯ Verfahren zum Verbinden von Werkstücken aus Metall, Halbmetall und deren Verbindungen

⑯ Beschrieben wird ein Verfahren zum Verbinden von Werkstücken aus Metallen, Halbmetallen oder deren Verbindungen, vorzugsweise aus Silizium oder Siliziumdioxid. Hierzu wird in einem ersten Schritt auf mindestens eine der zu verbindenden Flächen eine Flüssigkeit aufgebracht, die aus Wasser, einer wäßrigen Lösung einer Base, beispielsweise einem Alkalihydroxid, oder einer wäßrigen Lösung einer schwachen oder mittelstarken Säure, beispielsweise Borsäure, besteht, wobei weitere anorganisch chemische Stoffe, wie Alkaliphosphate, enthalten sein können. Im zweiten Schritt werden die Werkstücke in Kontakt gebracht. Im dritten Schritt werden die zusammengehaltenen Werkstücke auf eine Temperatur aus dem Bereich von 50°C bis zur niedrigsten Schmelztemperatur bzw. Erweichungstemperatur der vorliegenden Materialien, jedoch maximal bis 600°C, erhitzt. Das Verfahren eignet sich besonders zum schonenden Verbinden von mikrostrukturierten Bauteilen aus Materialien, wie Quarzglas, Silikatglas und Silizium.

DE 197 31 075 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zum Verbinden von Werkstücken, wobei jedes Werkstück vollständig oder zumindest dessen äußerste Schicht aus einem Material besteht, das ein Metall, ein Halbmetall, vorzugsweise Silizium, oder eine Metall- oder/ und Halbmetallverbindung, vorzugsweise Siliziumdioxid, enthält.

Insbesondere in der Mikrotechnik sind Werkstücke aus gleichartigen oder verschiedenartigen Materialien miteinander zu verbinden. Oft handelt es sich um mikrostrukturierte Werkstücke aus Materialien wie Silizium, Quarz, Glas oder anderen Metallen, Halbmetallen oder deren Verbindungen. Die Werkstücke dürfen in der Regel keinen Temperaturen ausgesetzt werden, die in der Nähe des Schmelzpunktes bzw. Erweichungspunktes des am niedrigst schmelzenden bzw. erweichenden Materials liegen. Zum einen können durch Verformung Mikrostrukturen beeinträchtigt werden, zum anderen können beim Verbinden von Materialien mit unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten hohe innere Spannungen in dem fertigen Werkstück auftreten.

Bekannt sind Verfahren zum thermischen Verbinden von Werkstücken aus Silikatglas oder Quarzglas (Fluri et al., Anal. Chem. 68 (1996) 428). So wurden zwei Werkstücke aus einem Borosilikatglas bei 650°C verbunden. Zwei Werkstücke aus Quarzglas wurden bei etwa 1000°C über einen Zeitraum von 4 bis 6 Stunden miteinander verbunden. Nachteilig ist jedoch die hohe Temperatur, da viele Materialien zum Ausrichten der Werkstücke sowohl gegeneinander als auch im Ofen nicht verwendet werden können.

Nakanishi et al. (Microelectromechanical Systems, Tagungsband 1997, 299) beschreiben ein Verfahren zum Verbinden von zwei dünnen Quarzplatten bei Raumtemperatur. Die gereinigten Oberflächen werden eine Minute mit einer 1%igen Flußsäurelösung angeätzt und anschließend mit Wasser gereinigt. Die zu verbindenden Flächen werden aneinandergebracht und in den Spalt zwischen den beiden Werkstücken eine 1%ige Flußsäurelösung gegeben. Durch Aneinanderpressen der Werkstücke wird eine Verbindung bei Raumtemperatur erzielt. Die Anwendung von Flußsäure ist jedoch mit hohen Vorsichtsmaßnahmen verbunden.

D. Ando et. al. (Microelectromechanical Systems, Tagungsband 1997, 186) beschreiben ein Verfahren zum direkten Verbinden von zwei Werkstücken aus Silikatglas, wobei zwischen die zu verbindenden Flächen keine Hilfsstoffe eingebracht werden. Zunächst werden die gereinigten Oberflächen zur Erhöhung der Hydropophilität behandelt. Anschließend werden die so behandelten Flächen aneinandergebracht und auf Temperaturen zwischen 200°C und 250°C erhitzt. Als entscheidend wird eine geringe Oberflächenrauhigkeit genannt. So weisen mit Alkalien behandelte Flächen wesentlich schlechtere Verbindungseigenschaften auf. Nachteilig sind bei diesem Verfahren eine vorgeschaltete Behandlung der Oberflächen sowie hohe Anforderungen an die Oberflächenrauhigkeit der Werkstücke. Darüberhinaus können andere Materialien, wie beispielsweise Quarz, nicht bei solch niedrigen Temperaturen direkt miteinander verbunden werden.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren bereitzustellen, welches sich zum schonenden Verbinden von insbesondere mikrostrukturierten Werkstücken eignet, wobei jedes Werkstück vollständig oder zumindest dessen äußerste Schicht, die die zu verbindende Fläche bildet, unabhängig von den anderen Werkstücken aus einem Material besteht, das ein Metall, ein Halbmetall, vorzugsweise Silizium, oder eine Metall- oder/ und Halbmetallverbindung, vorzugsweise Siliziumdioxid, enthält.

Die Aufgabe wird mit einem Verfahren gemäß Patentan-

spruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Mit dem Verfahren lassen sich Werkstücke sowohl aus gleichartigen als auch aus verschiedenartigen Materialien verbinden. Durch den Einsatz von Temperaturen unterhalb der Schmelzpunkte bzw. Erweichungstemperaturen können auch mikrostrukturierte Bauteile schonend miteinander verbunden werden. Beim Einsatz von Materialien mit unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten können innere Spannungen klein gehalten werden. Des weiteren kommen keine Stoffe wie Flußsäure zum Einsatz, deren Handhabung nur unter hohen Vorsichtsmaßnahmen möglich ist.

Mit dem Verfahren lassen sich Werkstücke verbinden, von denen ein oder mehrere Werkstücke ein Metall, Halbmetall, vorzugsweise Silizium, oder eine Metall- oder/ und Halbmetallverbindung, vorzugsweise Siliziumdioxid, und Siliziumdioxid, aufweisen. Vorteilhaftweise sind die Verbindungen Oxide, Nitride oder Carbide, wie beispielsweise Aluminiumoxid, Magnesiumaluminat, Siliziumdioxid, Siliziumnitrid oder Siliziumcarbid. Besonders geeignete Materialien sind demnach Quarz, Quarzglas, Quarzgut, Silikatgläser und Silikatglas-Keramiken. Die Werkstücke können komplett aus diesen Materialien bestehen. Zumindest sollte deren äußere Schicht, die die zu verbindende Fläche bildet, eines der oben genannten Materialien aufweisen.

Es können aber auch Metalle oder Halbmetalle nach diesem Verfahren miteinander verbunden werden, deren äußerste Schicht, die die zu verbindende Fläche bildet, chemisch umgewandelt ist. Beispielsweise eignet sich das Verfahren auch zum Verbinden von Silizium, dessen Oberfläche eine Oxidschicht aufweist.

Bevorzugt werden die beiden zu verbindenden Werkstücke einen Zeitraum bei einer Temperatur zwischen 100 und 300°C zusammengehalten. Hierbei werden die beiden Werkstücke vorteilhaft mit einem Druck von 0 bis 10 bar aneinander gepreßt. Als Zeitraum wird eine Dauer von 1 bis 24 Stunden bevorzugt. Vorteilhaft ist es, die beiden Werkstücke im Vakuum, insbesondere kleiner gleich 1 mbar, zusammen zu halten und zu erwärmen.

Auf mindestens eine der zu verbindenden Flächen ist vor dem In-Kontakt-bringen der beiden Werkstücke eine Flüssigkeit aufzubringen. Hierzu eignet sich Wasser, eine wäßrige Lösung einer Base, wie Alkali-, Erdalkalihydroxide oder/und Wasserglas, oder eine wäßrige Lösung einer schwachen oder mittelstarken Säure, wie Borsäure oder/und Phosphorsäure. Das Wasser bzw. die Lösungen können weitere anorganische Stoffe wie Phosphate, vorzugsweise Alkali- oder/und Erdalkaliphosphate, -hydrogenphosphate oder/und -dihydrogenphosphate enthalten. Bevorzugt wird als wäßrige Lösung einer Base eine Lithium-, Natrium- oder/und Kaliumhydroxidlösung mit einem Gehalt von 0,01 bis 20%, vorteilhaft von 0,1 bis 5%, an Alkalihydroxid verwendet.

## Ausführungsbeispiele

Im folgenden werden beispielhaft Verfahrensparameter aufgeführt, unter denen verschiedene Materialien erfolgreich miteinander verbunden werden konnten. In allen Ver suchen wurden die zu verbindenden Flächen in einer heißen Natriumdodecylsulfat-Lösung gereinigt, anschließend mit entionisiertem Wasser bis zur Einstellung eines konstanten Leitwerts gespült. Die Flüssigkeit wurde dadurch auf die Flächen aufgebracht, daß zwei Werkstücke, die aus etwa Quadratzentimeter großen Plättchen bestanden, in einem Flüssigkeitsbad in Kontakt gebracht wurden, anschließend gemeinsam aus dem Bad entfernt und deren freie Oberflächen trockengeblasen wurden. Bei einem Auflagedruck von

0 bis 2,5 bar wurden die Werkstücke zwischen 5 und 30 Stunden auf Temperaturen zwischen 200 und 500°C erhitzt, wobei als Umgebungsdruck in der Regel ein Vakuum von etwa 10<sup>-3</sup> mbar eingestellt wurde. Bruchkanten so miteinander verbundener Werkstücke wurden sowohl im Lichtmikroskop als auch im Rasterelektronenmikroskop untersucht und erwiesen sich als homogen ohne erkennbare Grenzschicht zwischen den beiden Werkstücken. Auch mit einer Ultraschallbehandlung in einem Wasserbad konnten die Werkstücke nicht getrennt werden. Verbundene Werkstücke mit einer Kontaktfläche von 150 mm<sup>2</sup> hielten einen durch ein 5 kg Gewicht hervorgerufenen Zug sowohl in senkrechter als auch in paralleler Richtung zur Kontaktfläche aus.

15

#### 1. Beispiel: Verbinden zweier Plättchen aus Borosilikatglas

a) Zum Verbinden von Plättchen aus Borosilikatglas wurde als Flüssigkeit Wasser oder wäßrige Natriumhydroxid-Lösung der Konzentrationen 1%, 2,5%, 5% und 10% aufgebracht. Bei Temperaturen von 250°C und 500 °C sowie unterschiedlichen Kontaktzeiten zwischen 7 und 28 Stunden konnten durchweg gute Ergebnisse erzielt werden, wobei mit den Konzentrationen von 1% und 2,5% etwas bessere Ergebnisse als mit den beiden höheren Konzentrationen erreicht wurden. Die Versuche wurden auch bei Atmosphärendruck mit gutem Resultat durchgeführt.  
 b) Ebenfalls konnten zwei Borosilikatglas-Plättchen mit einer 2,5%igen wäßrigen Borsäurelösung und einer Temperatur von 250°C über 24 Stunden verbunden werden.

25

30

#### 2. Beispiel: Verbinden von Quarzglas mit Borosilikatglas

35

Ein Quarzglas-Plättchen konnte mit einem Borosilikatglas-Plättchen mit Wasser bei einer Temperatur von 250°C und Kontaktzeiten zwischen 10 und 24 Stunden homogen verbunden werden.

40

#### 3. Beispiel: Verbinden von Quarzglas mit einem fotostrukturierbaren Glas

Ein Quarzglas-Plättchen wurde mit einem Plättchen aus einem silberhaltigen fotostrukturierbaren Glas unter Verwendung einer 2,5%igen Dinatriumhydrogenphosphatlösung, einer Temperatur von 250°C und einer Dauer von 20 Stunden verbunden.

45

#### 4. Beispiel: Verbinden von Werkstücken aus Quarzglas

50

Zwei Quarzglas-Plättchen konnten sowohl mit einer 2,5%igen wäßrigen Dinatriumhydrogenphosphatlösung als auch mit wäßrigen Natriumhydroxidlösungen der Gehalte 1%, 2,5%, 5% und 10% und Kontaktzeiten zwischen 7 und 28 Stunden gut miteinander verbunden werden.

#### 5. Beispiel: Verbinden von Silizium mit Glas

Ein Silizium-Plättchen wurde mit einem Borosilikatglas-Plättchen unter Verwendung von Wasser bzw. einer wäßrigen Borsäurelösung mit einem Gehalt von 1% und 2,5% bei einer Temperatur von 250°C und einer Dauer von 3 Stunden verbunden.

65

#### 6. Beispiel: Verbinden von Silizium mit Spinell

Ein Silizium-Plättchen konnte mit einem Plättchen aus

Magnesiumaluminat (Spinell) mit einer 2,5% Natriumhydroxidlösung bei einer Temperatur von 250°C und einer Kontaktzeit von 20 Stunden homogen verbunden werden.

#### 5 7. Beispiel: Verbinden von Werkstücken aus Silizium

Zwei Silizium-Plättchen, deren zu verbindende Oberflächen thermisch oxidiert waren, konnten unter Verwendung einer 2,5%igen Natriumhydroxidlösung bei 250°C und einer 10 Dauer von 3 Stunden miteinander verbunden werden.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Verbinden von zwei oder mehr Werkstücken, wobei jedes Werkstück vollständig oder zumindest dessen äußerste Schicht, die die zu verbindende Fläche bildet, unabhängig von den anderen Werkstücken aus einem Material besteht, das ein Metall, ein Halbmetall, vorzugsweise Silizium, oder eine Metall- oder/und Halbmetallverbindung, vorzugsweise Siliziumdioxid, enthält, dadurch gekennzeichnet, daß auf mindestens einer der zu verbindenden Flächen eine Flüssigkeit aufgebracht wird, die aus Wasser, einer wäßrigen Lösung einer Base oder einer wäßrigen Lösung einer schwachen oder mittelstarken Säure besteht, wobei gegebenenfalls ein oder mehrere weitere anorganisch chemische Stoffe enthalten sind, und daß die zu verbindenden Flächen der beiden Werkstücke miteinander in Kontakt gebracht werden, und daß die beiden Werkstücke über einen Zeitraum bei einer Temperatur von 50°C bis zur niedrigsten Schmelztemperatur bzw. Erweichungstemperatur der in den Werkstücken vorliegenden Materialien, jedoch maximal bis 600°C, zusammengehalten werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Material Silizium ist.

3. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Material eine Oxid-, Nitrid- und/oder Carbid-Verbindung enthält.

4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Material eine Aluminiumverbindung, insbesondere Aluminiumoxid oder Magnesiumaluminat, enthält.

5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Material eine Siliziumverbindung, insbesondere Siliziumdioxid, Siliziumnitrid oder Siliziumcarbid, enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Material Quarz, Quarzglas, Quarzgut, ein Silikatglas oder eine Silikatglas-Keramik ist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Material ein Silikatglas oder eine Silikatglas-Keramik ist, und daß die Flüssigkeit Wasser ist.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Material Quarz, Quarzglas oder Quarzgut ist, und daß die Flüssigkeit eine wäßrige Lösung einer Base oder Wasser, das mindestens einen weiteren anorganisch chemischen Stoff, vorzugsweise ein Phosphat, enthält, ist.

9. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden zu verbindenden Werkstücke mit einem Druck von 0 bis 10 bar aneinander gepreßt werden.

10. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Werkstücke bei einer Temperatur von 100°C bis 300°C über einen Zeitraum zusammengehalten werden.

11. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, daß der Zeitraum 1 bis 24 Stunden beträgt.

12. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Werkstücke im Vakuum zusammengehalten werden. 5

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Vakuum kleiner gleich 1 mbar beträgt.

14. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Base ein Alkalihydroxid, ein Erdalkalihydroxid oder/und Wasserglas ist. 10

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkalihydroxid Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid oder/und Kaliumhydroxid ist.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung einen Gehalt von 0,01 bis 20% an Alkalihydroxid aufweist. 15

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt 0,1 bis 5% beträgt.

18. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, 20 dadurch gekennzeichnet, daß die Säure Borsäure oder/ und Phosphorsäure ist.

19. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als weiterer anorganisch chemischer Stoff eine anorganische Phosphatverbindung, insbesondere ein Alkali- oder Erdalkaliphosphat, -hydrogenphosphat oder -dihydrogenphosphat, verwendet wird. 25

20. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eines der zu verbindenden Werkstücke ein Metall oder Halbmetall ist, wobei dessen äußerste Schicht, die die zu verbindende Fläche bildet, chemisch umgewandelt ist. 30

21. Verfahren nach Anspruch 20 dadurch gekennzeichnet, daß die äußerste Schicht eine Oxidschicht ist. 35

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall oder Halbmetall Silizium ist.

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß zwei Werkstücke aus Silizium verwendet werden, deren zu verbindende Flächen eine Siliziumdioxidschicht aufweisen, und daß die Flüssigkeit eine wäßrige Lösung einer Base oder Wasser, das mindestens einen weiteren anorganisch chemischen Stoff, vorzugsweise ein Phosphat, enthält, ist. 40

24. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, 45 dadurch gekennzeichnet, daß das Material eines ersten Werkstückes Quarz, Quarzglas, Quarzgut, Silizium oder Silizium, dessen äußerste Schicht, die die zu verbindende Fläche bildet, aus Siliziumdioxid besteht, ist und das Material eines zweiten Werkstückes ein Silikatglas oder eine Silikatglas-Keramik ist, und daß die Flüssigkeit Wasser ist.